

METHOD OF MANUFACTURING SEALED LEAD ACID BATTERY

Publication number: JP2001229920

Publication date: 2001-08-24

Inventor: YOSHIYAMA YUKIO

Applicant: SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY

Classification:

- international: *H01M4/57; H01M4/14; H01M4/20; H01M4/62; H01M4/48; H01M4/14; H01M4/16; H01M4/62; (IPC1-7): H01M4/20; H01M4/14; H01M4/57; H01M4/62*

- European:

Application number: JP20000042156 20000221

Priority number(s): JP20000042156 20000221

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001229920

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a sealed lead acid battery, having high capacity and a long service life. **SOLUTION:** Graphite of 1.0-3.0% by mass, having an average particle size of 8-20 μ m, is added to a lead powder to form a paste active material for a positive electrode. The paste active material is filled in a lead alloy collector, aged and dried to form a yet to be formed paste positive electrode plate which has an active material layer containing 50-70% by mass of tetrabasic lead sulfate. By controlling the quantity of a water in the paste active material for the positive electrode, the porosity of the positive electrode active material layer after formation in a battery jar is set to 58-65%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-229920
(P2001-229920A)

(43) 公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
H 0 1 M	4/20	H 0 1 M	M 5 H 0 5 0
	4/14		Q
	4/57		
	4/62		B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-42156(P2000-42156)	(71) 出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
(22) 出願日	平成12年2月21日(2000.2.21)	(72) 発明者	吉山 行男 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内
		F ターム(参考)	5H050 AA08 BA09 CA06 CB15 DA02 DA05 DA10 EA08 EA09 GA02 GA15 HA01 HA05 HA09

(54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高容量で長寿命な密閉形鉛蓄電池の製造方法を提供する。

【解決手段】平均粒子径が8~20 μ mのグラファイトを、鉛粉に対して1.0~3.0質量%添加して正極用のペースト状活物質を作成する。該ペースト状活物質を鉛合金製の集電体に充填し、熟成・乾燥させて未化成のペースト式正極板を作成し、該未化成のペースト式正極板の活物質層には、50~70質量%の四塩基性硫酸鉛を含むようにする。そして、正極用ペースト状活物質中の水分量を調整することにより、電槽化成後における正極活物質層の多孔度を58~65%にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】鉛粉、炭素粉末、希硫酸、水、樹脂繊維を含むペースト状活物質を作製し、該ペースト状活物質を鉛合金製の集電体に塗着した後に、熟成・乾燥して四塩基性硫酸鉛を50～70質量%含む活物質層を有する正極板を作成し、該正極板を化成して用いる密閉形鉛蓄電池の製造方法において、前記鉛粉に対して1.0～3.0質量%の炭素粉末を含有させることを特徴とする密閉形鉛蓄電池の製造方法。

【請求項2】前記炭素粉末がグラファイトであることを特徴とする請求項1記載の密閉形鉛蓄電池の製造方法。

【請求項3】前記炭素粉末の平均粒子径が、8～20 μ mであることを特徴とする請求項1又は2記載の密閉形鉛蓄電池の製造方法。

【請求項4】前記化成後の正極活物質層の多孔度が、58～65%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の鉛蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉形鉛蓄電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】密閉形鉛蓄電池は安価で信頼性が高いという特徴を有するため、無停電電源装置や自動車用バッテリーなどに広く使用されている。近年、ペースト式正極板を用いた密閉形鉛蓄電池の高容量化及び長寿命化が強く要求されている。密閉形鉛蓄電池を高容量化するには、正極板の活物質層の多孔度を高くする手法が有効である。しかしながら、正極板の活物質層の多孔度を高くすると、鉛合金製の集電体から前記活物質層が脱落しやすくなり、その結果、寿命が短くなるという問題点が認められている。

【0003】密閉形鉛蓄電池を長寿命化する手法として、ペースト式正極板の活物質層の物性を改良する手法が検討されている。すなわち、未化成状態でのペースト式正極板の活物質層内に、比較的、結晶粒径の大きな4PbO・PbSO₄（以下、四塩基性硫酸鉛と称す）を生成させた後、化成することによって、二酸化鉛（PbO₂）の骨格を大きくし、集電体と活物質層の密着強度を向上させる手法である。

【0004】前記四塩基性硫酸鉛は三塩基性硫酸鉛と同様に、化成すると二酸化鉛化するが、四塩基性硫酸鉛は三塩基性硫酸鉛に比べて化成時における体積膨張率が小さいため、化成によってもその骨格がほとんど崩れないことが知られている。その結果、集電体と活物質層の密着強度が向上し、密閉形鉛蓄電池が長寿命化できることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記四塩基性硫酸鉛の結晶が大きくなると活物質の利用率が低

下し、その結果、放電容量が低下するという問題点が認められている。本発明の目的は、長寿命で正極活物質の利用率の高い密閉形鉛蓄電池の製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するため、本発明は未化成状態でのペースト式正極板の活物質層内に、結晶粒径の大きな四塩基性硫酸鉛を生成させた後、化成することによって長寿命化をはかるとともに、炭素粉末を含有させて活物質の利用率を向上させることにした。

【0007】すなわち、第一の発明は鉛粉、炭素粉末、希硫酸、水、樹脂繊維を含むペースト状活物質を作製し、該ペースト状活物質を鉛合金製の集電体に塗着した後に、熟成・乾燥して四塩基性硫酸鉛を50～70質量%含む活物質層を有する正極板を作成し、該正極板を化成して用いる密閉形鉛蓄電池の製造方法において、前記鉛粉に対して1.0～3.0質量%の炭素粉末を含有させることを特徴とし、第二の発明は、前記炭素粉末がグラファイトであることを特徴とし、第三の発明は、前記炭素粉末の平均粒子径が、8～20 μ mであることを特徴とし、第四の発明は、前記化成後の正極板活物質層の多孔度が、58～65%であることを特徴としている。

【0008】

【発明の実施の形態】1. 正極板の作製・試験条件
一酸化鉛を主成分とする鉛粉、後述する各種粒径の鱗状グラファイト、水、希硫酸及び樹脂繊維を加えて混練して正極用のペースト状活物質を作成する。JIS規格の針入度測定装置（離合社製）を用いて、それぞれの正極用ペースト状活物質について針入度の測定を行った。縦が240mm、横が140mm、厚みが4.2mmの格子形状をした鉛-カルシウム合金製の集電体に、前記ペースト状活物質を充填する。その後、温度が80℃、相対湿度が95%以上の雰囲気中で5時間の熟成をした後、温度が60℃、相対湿度が65%の雰囲気中で乾燥してペースト式正極板を得た。正極活物質量は、熟成、乾燥後の質量と前記集電体の質量から求めた。

【0009】熟成、乾燥後における正極用活物質中の四塩基性硫酸鉛の生成量については、X線回折法を用い、四塩基性硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛及び一酸化鉛（PbO）の標準サンプルとの比較により決定した。なお、上記した熟成、乾燥条件では正極板の活物質層に、水分量、炭素粉末の添加量及び平均粒子径にかかわらず、四塩基性硫酸鉛が約60%含むことを確認した。

【0010】2. 密閉形鉛蓄電池の作製及び試験条件
前記したペースト式正極板と、従来から使用していた縦が240mm、横が140mm、厚みが2.4mmのペースト式負極板とを用いた。そして、リチーナを介して、ペースト式正極板が8枚、ペースト式負極板が9枚それぞれ使用した極板群を作成し、該極板群を用いて密閉形鉛蓄電池を作

製し、希硫酸電解液を注液した後に電槽化成をして公称容量が2V-200Ahの密閉形鉛蓄電池とした。なお、電槽化成後の電解液比重は約1.26であり、正極板の放電容量に支配される密閉形鉛蓄電池である。正極板の多孔度は、電槽化成後に該密閉形鉛蓄電池を解体して測定した。

【0011】作成した密閉形鉛蓄電池は25℃、0.1CAの定電流で放電（終止電圧が1.8V）して初期の放電容量を測定した後、0.02CAの連続過充電をした。そして、30日ごとに、25℃、0.1CAの定電流で、放電終止電圧が1.8Vまで放電して容量を測定し、放電容量が140Ah以下になった時点を寿命とした。

【0012】

【実施例】以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0013】（実施例1、2、比較例1、2）鉛粉質量に対して平均粒子径が10 μ mの鱗状グラファイトを、それぞれ0.5、1.0、3.0、4.0質量%添加して正極用ペースト状活物質を作成する。正極板1枚当たり330gの活物質となるように集電体に塗着した。なお、ペースト状活物質中の水分量は、鉛粉に対して14質量%とした。そして、上記した手法で密閉形鉛蓄電池を作成して実験した結果を表1に示す。

【0014】表1より、鉛粉に対して平均粒子径が10 μ mの鱗状グラファイトを1.0～3.0質量%添加すると、初期の放電容量が高く、且つ、長寿命な密閉形鉛蓄電池を得ることができる。なお、解体調査によって、正極活物質層の多孔度が60～61%であることを確認した。

【0015】

【表1】

—	グラファイト (質量%)	初期放電 容量(Ah)	寿命 (日)
比較例1	0.5	200	330
実施例1	1.0	231	390
実施例2	3.0	237	390
比較例2	4.0	230	330

【0016】（実施例1、3～6）平均粒子径がそれぞ

—	平均粒子径 (μ m)	正極活物質 質量(g)	正極活物質 多孔度(%)	初期放電 容量(Ah)	寿命 (日)
実施例7	10	345	56	210	360
実施例8	10	338	58	223	360
実施例1	10	330	60	231	390
実施例9	10	323	62	232	390
実施例10	10	315	65	235	390

【0022】上記した実施例は炭素粉末として、鱗状グラファイトを用いた結果を示したが、他の塊状グラファ

イト5,8,10,20,30 μ mの鱗状グラファイトを、鉛粉質量に対して、それぞれ、1.0質量%添加して正極用のペースト状活物質を作成した。そして、正極板1枚当たり330gの活物質となるように集電体に塗着した。なお、ペースト状活物質中の水分量は、鉛粉に対して14質量%とした。そして、上記した仕様で密閉形鉛蓄電池を作成して実験した結果を表2に示す。

【0017】表2より、鉛粉に対して平均粒子径が8～20 μ mの鱗状グラファイトを1.0質量%添加すると初期の放電容量が高く、長寿命な密閉形鉛蓄電池を得ることができる。なお、解体調査によって、正極活物質層の多孔度が60～61%であることを確認した。

【0018】

【表2】

—	平均粒子径 (μ m)	初期放電 容量(Ah)	寿命 (日)
実施例3	5	200	360
実施例4	8	225	390
実施例1	10	231	390
実施例5	20	234	390
実施例6	30	220	360

【0019】（実施例1、7～10）平均粒子径が10 μ mの鱗状グラファイトを、鉛粉質量に対して1.0質量%添加して正極用のペースト状活物質を作成した。ペースト状活物質中の水分量は、鉛粉に対して11～17質量%とし、ペースト状活物質の針入度が80～120mm⁻¹になるように調整した。なお、正極板1枚当たり315～345gの活物質となるように集電体に塗着した。そして、上記した仕様で密閉形鉛蓄電池を作成して実験した結果を表3に示す。

【0020】表3より、正極活物質層の多孔度を58～65%にすると、少ない正極活物質でも初期の放電容量が高く、長寿命な密閉形鉛蓄電池を得ることができる。

【0021】

【表3】

—	平均粒子径 (μ m)	正極活物質 質量(g)	正極活物質 多孔度(%)	初期放電 容量(Ah)	寿命 (日)
実施例7	10	345	56	210	360
実施例8	10	338	58	223	360
実施例1	10	330	60	231	390
実施例9	10	323	62	232	390
実施例10	10	315	65	235	390

イトやアセチレンブラックなどを用いた場合でも同様の良好な効果を示した。また、実施例として熟成・乾燥後

の正極活物質中に含まれる四塩基性硫酸鉛量として、約60質量%含まれている例を示したが、熟成・乾燥条件を変えることにより、電槽化成前の正極活物質中に含まれる四塩基性硫酸鉛量として、50～70%の範囲のものを使用した場合においても同様の良好な効果を示した。

【0023】

【発明の効果】上述したように、本発明を用いると、少ない正極活物質量でも放電容量が高く、且つ、長寿命な密閉形鉛蓄電池を製造することができるため優れている。